

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-011118
(43)Date of publication of application : 27.01.1977

(51)Int.Cl. C22C 38/16

(21)Application number : 50-087946 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 18.07.1975 (72)Inventor : SATO EIJI
HOTTA WATARU
NAITO HIROMITSU
MURATA TOMOYOSHI

(54) LOW-ALLOY STEEL WITH EXCELLENT ANTI- SULFURIZING AND CRACKING PROPERTIES

(57)Abstract:

PURPOSE: A low-alloy steel of tensile strength above 30 Kg/mm² used in environment in which sulfides are present such as pipeline for natural gas and crude oil, pipes and casing for oil wells, a crude oil tanker, etc.

⑫特許公報(B2) 昭56-33460

⑬Int.Cl.³C 22 C 38/16
38/22
38/28
38/38

識別記号

CBG
CBG
CBG
CBG

庁内整理番号

6339-4K

⑭公告 昭和56年(1981)8月4日

発明の数 3

(全6頁)

1

2

⑮耐硫化物腐食割れ性の優れた低合金鋼

⑯特 願 昭50-87946

⑰出 願 昭50(1975)7月18日
公 開 昭52-11118

⑲昭52(1977)1月27日

⑳発明者 佐藤栄次

川崎市多摩区菅 1765

㉑発明者 堀田涉

横浜市緑区市ヶ尾町1172-12

㉒発明者 内藤浩光

川崎市中原区井田三舞町 64

㉓発明者 村田朋美

横浜市港北区下田町 391-21

㉔出願人 新日本製鐵株式會社

東京都千代田区大手町2丁目6番
3号

㉕代理人 弁理士 大関和夫

㉖引用文献

- 特 公 昭43-1256 (JP, B1)
 特 開 昭48-50921 (JP, A)
 特 開 昭48-50922 (JP, A)
 特 開 昭48-50923 (JP, A)
 特 開 昭48-50924 (JP, A)

㉗特許請求の範囲

1 炭素0.02~0.3%、ケイ素0.1~2.0%マ
ンガン0.3~2.0%、硫黄0.001~0.03%、
リン0.02%以下、アルミニウム0.001~0.1
%、銅0.03~0.5%とタンクステン0.004~
0.2%、REM(セリウムなどの希土類元素)
0.01~0.1%を含み、さらにアンチモン、チタンにそ
れぞれ0.01~0.5%、クロム、モリブデンはそ
れぞれ0.01~2.0%のうち1種または2種以上

を含有し、残部が鉄および不可避的不純物からなる
耐硫化物腐食割れ性の優れた低合金鋼。
3 炭素0.02~0.3%、ケイ素0.1~2.0%、
マンガン0.3~2.0%、硫黄0.001~0.03%、
REM(セリウムなどの希土類元素)
0.01~0.1%を含有し、アンチモン、チタン
はそれぞれ0.01~0.5%、クロム、モリブデン
はそれぞれ0.01~2.0%のうち1種または2種

以上を含有し、さらにボロン0.005%以下、ニ
オブ、バナジウムは0.01~1.5%、ジルコニア
ム0.01~0.5%のうち1種または2種以上を含
有し残部が鉄および不可避的不純物からなる耐硫
化物腐食割れ性の優れた低合金鋼。

発明の詳細な説明

本発明鋼は天然ガス、原油などの輸送ラインパイ
プ、油井管、油井用ケーシング、原油タンカー
など硫化物を含む環境で使用される引張強度30

25 Kg/mm²以上の低合金鋼を目的としている。

これらの環境で使用される鋼は単に引張強さ、
衝撃値などの機械的性質のみでなく、比較的強度
の高い鋼に発生する水素脆性割れ、強度の低い鋼
に発生しやすい水素誘起割れに対する感受性も問
題になる。

従来の耐硫化物腐食割れ性の優れた鋼は水素脆性割
れにのみ着目しており最も重要な解決策は硬度を
H_v(ビックース硬度)250以下に保つことであ
つた。しかし強度の低いラインパイプ用鋼(例

えばH_v:180~220の調質鋼)も多量の水
素が侵入すると圧延面に平行に分散している硫化
物などの介在物集合体や局部的な硬化部にそつて

割れが発生し、それらが連結して割れが貫通することがある。いずれの場合にも環境から侵入する水素量が極めて重要な役割りを果しており水素量を制御することで水素脆性割れも水素誘起割れも避けることが出来る。

本発明鋼は、銅とタンクスチールを複合添加することにより侵入水素量を従来鋼の $1/3 \sim 1/20$ 程度まで低下させ、さらにREM(セリウムなどの希土類元素)を添加することにより鋼中の水素集積場所となり割れ発生の起点ともなる硫化マンガンを微細化、あるいは球状化することで耐水素脆性割れおよび耐水素誘起割れ性を著しく改良した耐硫化物腐食割れ性を有する低合金鋼である。

本発明鋼は炭素0.02~0.3%、ケイ素0.1~2.0%、マンガジン0.3~2.0%、硫黄0.001~0.03%、リン0.02%以下、アルミニウム0.001~0.1%で銅0.03~0.5%とタンクスチール0.004~0.2%、REM(セリウムなどの希土類元素)0.01~0.1%を含み残部が鉄および不可避的不純物からなるものでこれを第1発明鋼とする。さらに上記発明鋼にアンチモン、チタンはそれぞれ0.01~0.5%、クロム、モリブデンはそれぞれ0.01~2%、のうち1種または2種以上を含有し、残部が鉄および不可避的不純物からなるものでこれを第2発明鋼とする。さらに第2発明鋼にボロン0.005%以下、ニオブ、バナジウムおののについては0.01~1.5%、ジルコニウムについては0.01~0.5%のうち1種または2種以上を添加した鋼を第3発明鋼とする。

以下に本発明鋼の成分限定理由について述べる。

炭素は本発明鋼に強度を附与するために不可欠であるが、0.02%未満では強度が著しく低下する。また0.3%を超えると水素に起因する水素脆性感受性が著しく高まる。

ケイ素は銅の製造上脱酸剤として必要であり、焼入性を増すためにも0.1%以上必要である。しかし過剰に添加すると鋼を脆化させ、硫化物腐食割れ性には悪影響を及ぼすので上限を2%とした。

マンガンは鋼に強度韌性を附与するため、また硫黄による高温脆化を防止するため0.3%以上必要であるが2%を超すと韌性を劣化させる。

銅は鋼中硫化物を微細分散させ巨大な硫化物、あるいは伸延された硫化物集合体によるノッチ効果を減じることにより割れ発生を抑制する働きを

もつており0.03%以上で有効となる。

第1図は硫化物腐食割れ試験として用いられる硫化水素飽和人工海水に、CO₂ 14%、Si 0.27%、Mn 0.88%、P 0.012%、S 0.016%、Al 0.03%を基本成分として銅の添加量を変えた各種鋼を100時間浸漬した後、水銀置換法(45°C)で測定した侵入水素量(拡散性水素、放出水素量とも言う)と鋼中の銅含有量との関係を示したものである。侵入水素量は銅約0.2%添加で1.5 ppmまで低下しそれ以上添加しても大きな効果はない。前記のように銅は環境から鋼中への水素侵入を抑制するのに有効であるが熱間加工性を考慮してその上限を0.5%とした。

本発明鋼の主要点の一つは銅とタンクスチールの複合添加であり、第1図の場合と同様の基本成分を有する0.2%銅添加鋼に、さらにタンクスチール0.004~0.2%を添加した時の侵入水素量の変化を第2図に示した。

第2図に示すように銅とタンクスチールを共存させると複合効果が現われタンクスチール0.004%添加で侵入水素量は銅単独添加の場合よりさらに $1/3$ 近くまで低下する。タンクスチールの効果は0.004%以上の添加で有効となり水素の鋼中への侵入を著しく低下させることが出来る。しかし多量のタンクスチールの添加は鋼の韌性を劣化させるのでその上限を0.2%とした。

REM(セリウムなどの希土類元素)の添加は割れ発生点となり得る硫化物を球状化しそのノッチ効果を減ずるのが目的である。硫化物球状化の条件は通常の製鋼条件下では、REM/S比3~7程度が有効範囲と認められる。

Sレベルは、下限は0.001~0.003%まで達成可能であり、上限は、通常製鋼では0.03%程度まである。従つて、REMによる球状化条件を考慮して、REM添加の下限を0.01%とし、上限を0.1%とした。

アンチモンは、本来鋼中に多量に添加されると粒界脆化を促進する。しかし、H₂Sを含む環境では、アンチモンは安定硫化物を生成し、腐食および侵入水素量を著しく減少させ、耐硫化物割れ性を向上させるので、その適正範囲を0.01~0.5%とした。

チタンは、通常鋼中では含有される窒素と硫黄と反応して、チタン硫化物、窒化物を生成する。

これらは、鋼中に微細に分散し、従つて、鋼中に侵入した水素を分散、捕捉することにより、耐硫化物割れ性を向上させる。その適正範囲は 0.01 ~ 0.5 %である。

P, S は共に鋼の耐硫化物割れ性を悪化させる元素であり、可能な限り低下させる必要がある。P は 0.02 %以下、S は 0.001 ~ 0.03 %とする。

A_l は脱酸目的で添加される。多量に添加すると、鋼の脆化を促進するので、その上限を 0.1 %とした。脱酸上必要下限量は 0.001 %以上である。

クロム、モリブデンは焼入れ性および焼戻し抵抗の向上および耐食性の向上のため添加されるが、焼入れ、焼戻しの有効下限添加量は、0.01 %以上であり、その上限は、2.0 %であり、経済性を考慮した耐食性の有効範囲もこの範囲にある。また

ボロンは必要に応じて鋼の焼入性を高めるため 0.005 %以下添加される。

そしてニオブ、バナジウム、ジルコニウムは焼戻し抵抗向上のため添加するが、焼戻し抵抗の下限は、ニオブ、バナジウム、ジルコニウムは、それぞれ 0.01 %であり、上限は多量添加するとその経済性と韌性をそこなうことから、ニオブ、バナジウムについては、それぞれ 1.5 %、ジルコニウムは 0.5 %とした。ニッケルは韌性改善のため添加し得るが硫化物の存在する環境では鋼中への水素侵入を促進するので出来るだけ少ない方がよ

**

本発明鋼の技術思想は(1)銅とタングステンの複合添加により鋼中への水素侵入を著しく抑制すること、(2)REM の添加により割れ発生起点となり得る硫化物を微細化あるいは球状化して割れ発生を防止すること(3)銅、タングステンの複合添加を主体としてさらにクロム、モリブデンなどを添加することで腐食量を低下させること、の三点にある。

本発明に従つた化学組成からなる鋼は常法により、転炉、電気炉などで溶製され、常法により熱間圧延あるいは熱間鍛冶したまま、あるいはその後焼入れ焼戻し熱処理を組合せることで使用に供される。

次に本発明鋼の実施例について述べる。

第1表は転炉で溶製し、造塊、熱延した後焼入れ、焼戻し処理した抗張力 80 キロ級高張力鋼の化学組成を、また第2表にそれらの機械的性質を示した。

硫化水素飽和入工海水中で片持ち定荷重法により 0.1 R ノット付き試料に降伏点の 90 %まで荷重を与えて耐水素脆性割れ性を調べた結果を第3 図に示した。その結果いずれの実施例についても比較鋼が 100 時間以内で破断したのに比較し 25 400 時間まで破断せず本発明鋼の優れた耐水素脆性割れ性を実証した。また侵入水素量が著しく低下したため鋼中硫化マンガンなどの介在物にそつて発生する水素誘起割れも抑制された。

第 1 表 (単位 wt-%)

	No.	C	Si	Mn	P	S	A _l	Cu	W
比 較 鋼	1	0.13	0.22	0.96	0.015	0.018	0.025	—	—
	2	0.15	0.25	0.85	0.013	0.015	0.030	0.20	—
本 発 明 鋼	3	0.13	0.24	0.80	0.013	0.011	0.04	0.18	0.014
	4	0.14	0.26	0.85	0.014	0.016	0.03	0.17	0.016
	5	0.15	0.24	0.92	0.017	0.019	0.035	0.21	0.010
	6	0.15	0.24	0.89	0.012	0.010	0.035	0.17	0.013
	7	0.14	0.23	0.90	0.011	0.012	0.032	0.17	0.015
	8	0.14	0.25	0.92	0.013	0.014	0.041	0.18	0.011
	9	0.15	0.24	0.85	0.014	0.016	0.035	0.19	0.017
	10	0.14	0.26	0.81	0.015	0.015	0.040	0.20	0.013
	11	0.14	0.25	0.91	0.016	0.017	0.035	0.20	0.018

	No.	R E M	B	S b	T i	C r	M o	Z r	N b	V
比較鋼	1	—	—	—	—	2.40	0.36	—	—	—
	2	—	—	—	—	1.16	0.42	—	—	—
本発明鋼	3	0.051	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	0.05	0.001	—	—	—	—	—	—	—
	5	0.051	0.001	—	0.03	—	—	—	—	—
	6	0.050	—	0.10	—	—	—	—	—	—
	7	0.049	—	—	—	1.00	—	—	—	—
	8	0.048	—	—	—	1.20	0.42	—	—	—
	9	0.051	—	—	0.34	1.05	—	—	—	—
	10	0.049	—	—	—	1.00	—	0.05	—	—
	11	0.048	—	—	—	—	0.30	—	0.035	0.040

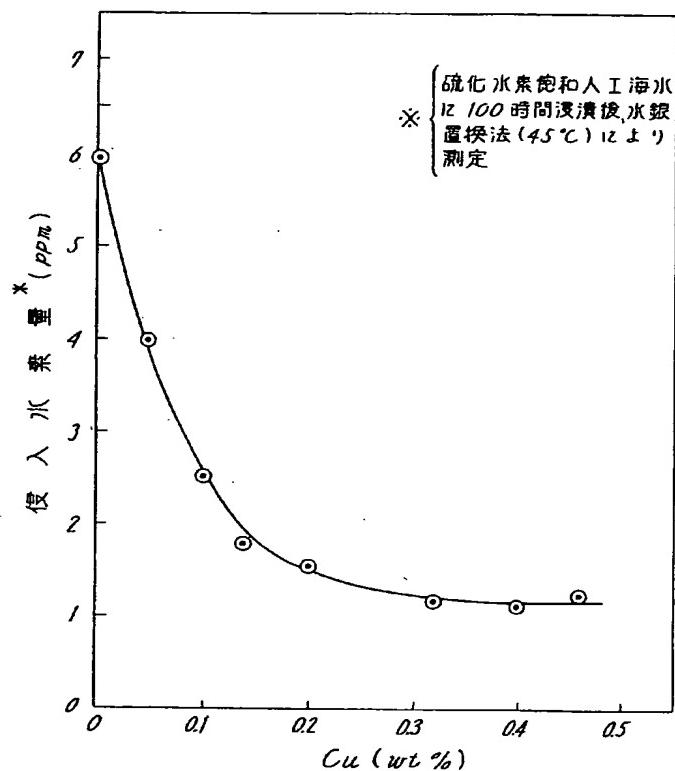
第 2 表

	No.	引張強さ (kg/mm ²)	降伏強さ (kg/mm ²)
比較鋼	1	8 2.3	7 5.1
	2	8 0.3	7 2.0
本発明鋼	3	8 0.5	7 5.6
	4	8 3.3	8 0.5
	5	8 1.5	7 6.7
	6	8 1.1	7 6.5
	7	8 0.6	7 6.0
	8	8 2.2	7 7.6
	9	8 1.2	7 6.6
	10	8 2.1	7 7.4
	11	8 0.7	7 7.8

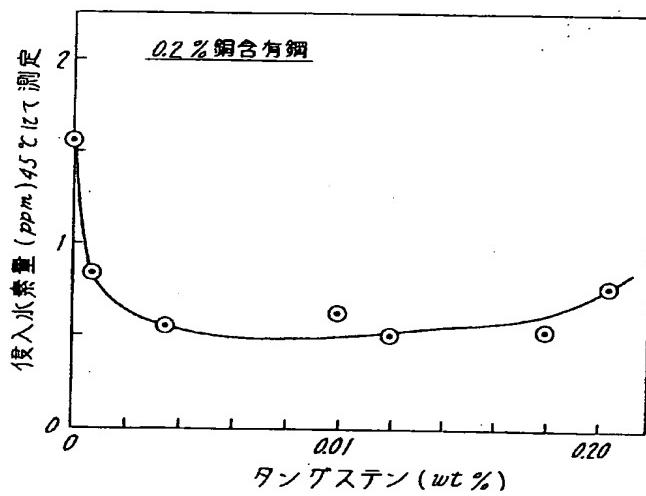
図面の簡単な説明

第1図は銅添加量と侵入水素量との関係を示し
 第2図、第3図は炭素、ケイ素、マンガンなどは第1図と同様でさらに銅0.2%を添加した鋼にタンゲステン0.004～0.2%を添加した時の侵入水素量の変化を示す図、第3図は第1表に示した各種鋼の耐水素脆性割れを0.1Rノット附き試料を用い片持ち定荷重法により硫化水素飽和人工海水中で試験した結果(400時間まで)を示した図である。

第1図



第2図



第3図

